

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-107442

(43)Date of publication of application : 19.04.1994

(51)Int.Cl.

C03C 25/02  
// C08F 8/46  
C08F255/02

(21)Application number : 03-353799

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.12.1991

(72)Inventor : HASEGAWA HIROSHI  
SAITO MANABU  
KOMUDA HITOSHI  
ITO RYUICHI

## (54) BINDING AGENT FOR INORGANIC FIBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a binding agent for inorganic fiber by preparing a water base emulsion composed essentially of PP resin having a specific limiting viscosity and modified by a prescribed quantity of unsaturated dicarboxylic acids, or the salt thereof.

**CONSTITUTION:** The PP resin having (0.6-20)/1000C terminal carbon-carbon double bond content and 0.02-1.3dl/g intrinsic viscosity and modified by 1-20wt.% maleic anhydride is formed by adding and mixing the unsaturated dicarboxylic acids such as maleic anhydride with the low molecular weight PP having 500-20000 number average molecular weight made by heat degrading a PP based resin such as high molecular weight PP and allowing to react in the presence of an azo based free radical initiator at 110-200° C. A prescribed quantity of water, a nonion surfactant, a neutralizer and a reducing agent are added into the modified PP resin, heated and mixed to obtain the water base emulsion binding agent having 5-60wt.% resin concn. Next, a coupling agent is added in the sizing agent diluted with water and after being dipped therein, the inorganic fiber bundle is heat treated at 110-130° C to obtain a binding agent- sticking inorganic fiber.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 1971753

[Date of registration] 27.09.1995

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-107442

(43) 公開日 平成6年(1994)4月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/02		N 7821-4G		
// C 0 8 F 8/46	M H W .	7308-4 J		
255/02	M Q C	7142-4 J		

審査請求 有 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-353799

(22) 出願日 平成3年(1991)12月17日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 長谷川 博史

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 斉藤 学

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 小牟田 仁史

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機繊維用集束剤

(57) 【要約】

【目的】 マトリックス樹脂としてポリオレフィン系が  
用いられた場合に、樹脂物性の良好な無機繊維強化樹脂  
成型品を製造すること

【構成】 極限粘度 $[\eta]$ が0.02~1.3dl/gであり、1~  
20重量%の不飽和ジカルボン酸類 (C) で変性された  
ポリプロピレン系樹脂 (A) またはその塩を必須成分と  
する水性エマルションからなることを特徴とする無機繊維  
用集束剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 極限粘度 $[\eta]$ が0.02~1.3dl/gであり、1~20重量%の不飽和ジカルボン酸類(C)で変性されたポリプロピレン系樹脂(A)またはその塩を必須成分とする水性エマルジョンからなることを特徴とする無機繊維用集束剤。

【請求項2】 該樹脂(A)が、数平均分子量500~20,000の低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)中の末端炭素-炭素二重結合に不飽和ジカルボン酸類(C)を付加させたものである請求項1記載の集束剤。

【請求項3】 該樹脂(B)の末端炭素-炭素二重結合含量が、炭素1000個当たり0.6~20個である請求項2記載の集束剤。

【請求項4】 該樹脂(A)が、アゾ系ラジカル開始剤(D)の存在下に該樹脂(B)を不飽和ジカルボン酸類(C)で変性したものである請求項2または3記載の集束剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸変性ポリプロピレン系樹脂の水性エマルジョンからなる無機繊維用集束剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、無機繊維用集束剤としては、ウレタン樹脂の水性エマルジョン等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この集束剤で処理された無機繊維を用いて繊維強化樹脂成型品を製造する際、マトリックス樹脂としてポリオレフィン系が用いられる場合には、得られる繊維強化樹脂成型品の引張強さ、曲げ強さなどの樹脂物性が低いという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、マトリックス樹脂としてポリオレフィン系を用いる繊維強化樹脂を成型するに際し、成型品の樹脂物性を改善すべく検討を重ねた結果、ポリオレフィン系のマトリックス樹脂と相溶性の良い酸変性ポリプロピレン樹脂の水性エマルジョンを集束剤として用いると、樹脂物性が大幅に改善されることを見だし、本発明に到達した。

【0005】即ち本発明は、極限粘度 $[\eta]$ が0.02~1.3dl/gであり、1~20重量%の不飽和ジカルボン酸で変性されたポリプロピレン系樹脂(A)またはその塩を必須成分とすることを特徴とする水性エマルジョンからなることを特徴とする無機繊維用集束剤である。

【0006】該樹脂(A)は、数平均分子量500~20,000の低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)を不飽和ジカルボン酸類(C)で変性したものである。上記低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)としては、プロピレンの単独重合体、並びにプロピレンとエチレン、他の $\alpha$ -オレ

フィンまたはビニル化合物から選ばれる一種以上との共重合体があげられる。この $\alpha$ -オレフィンとしては炭素数4~18の $\alpha$ -オレフィン、例えば1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等があげられる。またこのビニル化合物としては不飽和モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸など]；(メタ)アクリル酸アルキル(アルキル基はメチル、エチルまたはブチル基)などがあげられる。

10 【0007】低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)の数平均分子量は通常500~20,000、好ましくは900~18,000である。数平均分子量が500未満では該変性低分子量ポリプロピレン系樹脂(A)を無機繊維用集束剤として用い繊維強化樹脂を成型した場合、繊維強化樹脂の表面に浮き出て表面の性質を損なう。また、20,000を超えると、水性エマルジョンを作成する際多量の乳化剤を必要とし、得られる繊維強化樹脂の物性等が不十分となる。

【0008】樹脂(B)の末端炭素-炭素二重結合含量は、炭素1000個当たり通常0.6~20、好ましくは1~10個である。この二重結合が0.6個未満では、該水性エマルジョンの静置安定性等が不十分となる。20個を超えると、マトリックス樹脂としてポリオレフィン類が用いられる場合、この樹脂との相溶性が低下し、繊維強化樹脂成型品の強度が低下する。

【0009】低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)の製法を例示すると、分子量が通常50,000ないし150,000の高分子量ポリプロピレン系樹脂を不活性ガス中、通常300ないし450℃で0.5ないし10時間熱減成する方法などによって得られる。

30 【0010】低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)の具体例としては、三洋化成工業(株)製：ビスコール770-P、ビスコール660-P、ビスコール550-P、ビスコール440-P、ビスコール330-P等の各製品があげられ、これらの二種以上を用いることもできる。

【0011】本発明において、不飽和ジカルボン酸類(C)としては特に限定しないが、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、並びに無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸メチルなどのエステル形成性誘導体があげられ、これらの二種以上を用いることもできる。これらのうち好ましいものは無水マレイン酸である。該樹脂(A)の極限粘度 $[\eta]$ は通常0.02~1.3dl/gである。ここで極限粘度はデカリン溶媒中135℃で測定した値である。

【0012】該樹脂(A)は、例えば、アゾ系ラジカル開始剤(D)の存在下に樹脂(B)を不飽和ジカルボン酸類で変性することにより得られる。このアゾ系ラジカル開始剤(D)としては、特に限定しないが100℃における半減期が1分以上のものが好ましい。具体的には、

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)、4,4'-アゾビス(シアノバレロ酸)等のものが挙げられる。

【0013】低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)と不飽和ジカルボン酸類(C)との反応は、溶液法でも溶融法でも行うことができる。

【0014】溶液法の場合は、低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)と不飽和ジカルボン酸類(C)を有機溶媒に加熱溶解し、アゾ系ラジカル開始剤(D)の存在下で加熱することにより該変性低分子量ポリプロピレン系樹脂(A)を得ることができる。使用する有機溶媒としては炭素数6~12の炭化水素、ハロゲン化炭化水素などを用いることができる。また反応温度は使用されるポリオレフィンが溶解する温度であればよく、通常は110~200℃である。

【0015】溶融法の場合は、低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)と不飽和ジカルボン酸類(C)をアゾ系ラジカル開始剤(D)と混合し、次いで溶融条件下で混練して反応させることによって該変性低分子量ポリプロピレン系樹脂(A)を得ることができる。この混練の方法は押し出し機、ブラベンダー、ニーダーあるいはバンバリーミキサーなどの各種混練機で行うことができる。混練温度は使用される低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)の融点以上ないし300℃以下の範囲が好ましい。

【0016】これらの製法を用いると低分子量ポリプロピレン系樹脂(B)中の末端炭素-炭素二重結合に1個当たり不飽和ジカルボン酸類(C)が平均1~2個選択的に付加した変性低分子量ポリプロピレン系樹脂(A)が得られる。

【0017】該水性エマルションの製法を例示すると、変性ポリプロピレン系樹脂(A)100重量部に対して通常3~30重量部の非イオン乳化剤、および必要によりアニオン系乳化剤、中和剤、還元剤などを添加し、水中に乳化せしめる。また必要により(A)とともに天然ワックス(カルナバワックスなど)、他の合成ワックス(酸化型低分子量ポリエチレンなど)などを配合して乳化してもよい。

【0018】非イオン乳化剤としては、ポリエチレングリコール型(高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物など)、多価アルコール型(グリセリンの脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドなど)などの乳化剤があげられる。非イオン乳化剤のHLBは通常8~20である。HLBがこの範囲外のものを用いると安定なエマルシ

ョンが得られない。

【0019】アニオン系乳化剤としては、カルボン酸塩型(オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウムなど)、スルホン酸塩型(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなど)、硫酸エステル塩型(ラウリル硫酸ナトリウムなど)などがあげられる。中和剤としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム、モノラウリルアミン、トリメチルアミン、ジメチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、アンモニアなどがあげられる。還元剤としては、亜硫酸ナトリウムなどがあげられる。

【0020】乳化方法としては、攪拌翼を備えたパッチを用いる方法、ボールミルを用いる方法、振盪器を用いる方法、ガウリンホモジナイザなどの高せん断乳化機を用いる方法などがあげられる。乳化温度は、用いる(A)の軟化温度より高ければ十分な安定性を有するエマルションが得られる。乳化に要する時間は数分~2時間である。乳化後は、室温まで冷却を行うことにより、該エマルションが得られる。該水性エマルションの濃度は特に限定はないが、通常樹脂分濃度で5~60重量%である。

【0021】本発明の集束剤は該水性エマルションからなるものであるが、無機繊維に付与する際には、他の集束剤(例えば、酢酸ビニル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション、エポキシ樹脂エマルションなど)やシランカップリング剤、帯電防止剤と併用することができ、さらに必要に応じて潤滑剤や平滑剤とも併用することができる。また、これら併用しても良いものは該水性エマルションと相溶性があれば、予め本発明の集束剤中に含有させても良い。シランカップリング剤としては、アミノシラン類、エポキシシラン類、アリールシラン類等が用いられる。また、本発明の集束剤は使用時には、合計樹脂分濃度が通常1~20%となるように水で希釈される。

【0022】本発明の集束剤を適用できる無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、セラミック繊維、岩石繊維、スラッグ繊維等があげられる。

【0023】集束剤を無機繊維に付与する方法は通常の方法で良く、例えば、集束剤を浸漬法、スプレー法、ローラーコート法等の方法で無機繊維に塗布し、必要に応じて予備乾燥し、次いで100~130℃で1~12時間程度の熱処理を行う。集束剤の付着量は繊維重量に対し、固形分で通常約0.1~20%、好ましくは約0.5~10%になるよう使用される。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説

明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 製造例1；低分子量ポリプロピレン

窒素導入管、温度計、排ガス流出管および攪拌棒を備えた3Lの4ツ口コルベンにポリプロピレン（プロピレン単独重合体）1,500g、窒素雰囲気下で仕込んだ。以降熱減成終了時までコルベン内に窒素は通気し続けた。次にマントルヒーターにて加熱・昇温し攪拌しながら350℃で1.5時間熱減成を行った。次いで熱減成物を200℃まで冷却後コルベンから取り出した。得られた低分子量ポリプロピレンは数平均分子量5,000であった。また、得られた低分子量ポリプロピレンの分子内末端二重結合数を核磁気共鳴スペクトル法（<sup>1</sup>H-NMR法）における水素の積分比から求めた結果、1.4個であった。

#### 【0025】製造例2；変性ポリプロピレン系樹脂

製造例1で得られた低分子量ポリプロピレン400gと無水マレイン酸9.4gを窒素導入管、滴下ロート、温度計、冷却管および攪拌棒を備えた1Lの4ツ口コルベンに仕込んだ。コルベン内に窒素を通気しながらマントルヒーターで加熱・昇温し、195℃で溶解した。次いで1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）1.41gを滴下ロートより添加し1時間反応させた。反応後温度を195℃に保持した状態で系内を減圧にし、5mmHg減圧下で1時間脱気処理し、160℃まで冷却後、変性物を取り出した。得られた無水マレイン酸変性低分子量ポリプロピレンは核磁気共鳴スペクトル法（<sup>1</sup>H-NMR法）等により測定した結果、末端二重結合に無水マレイン酸を2モル有していた。また、得られた無水マレイン酸変性低分子量ポリプロピレンは、核磁気共鳴スペクトル法（<sup>13</sup>C-NMR法）等により無水マレイン酸が末端に規則的に\*

\*付加していることが確認できた。また、このものの[η]は、0.17dl/gであった。

#### 【0026】製造例3；水性エマルジョン

2Lのオートクレーブに製造例2で得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレン560g、ノニルフェノールエチレンオキシド（EO）11モル付加物（HLB14）151g、48%水酸化カリウム水溶液60g、亜硫酸ナトリウム8.5g、水720gを入れ、150℃まで昇温した。昇温後、1時間攪拌を行った。次に、室温まで冷却した後、乳液固形成分を測定し、水を加えて固形分40重量%の本発明の水性エマルジョンからなる集束剤を製造した。

【0027】実施例1；製造例3で得た本発明の集束剤100部にγ-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン2部を加え、これを水で希釈して、合計固形分20%のエマルジョン溶液を調整し、このエマルジョン溶液に接触回転する給油ローラー上にガラス繊維束を連続的に接触させた後、150～160℃にて加熱乾燥する。このときの樹脂分合計付着量は、ガラス繊維に対し、3%であった。得られたガラス繊維束を強化繊維として用いたポリプロピレン樹脂をマトリックスとしたFRTP（ガラス繊維強化樹脂）の物性（繊維含有重量分率20%）は、表1に示す通りである。

#### 【0028】比較例1

製造例で得た本発明の集束剤に代えて、ウレタン樹脂乳化物を用いる以外は実施例1と同様の方法で作製したポリプロピレン樹脂をマトリックスとするFRTPの物性を表1に示す。

#### 【0029】

#### 【表1】

	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	780	1100
比較例 1	600	900

#### 【0030】

【発明の効果】本発明はマトリックス樹脂としてポリオレフィン系が用いられた繊維強化樹脂成型品の樹脂物性を向上するのに好適な無機繊維用集束剤を新規に提供するものである。本発明の集束剤は不飽和ジカルボン酸類

で変性されたポリプロピレン系樹脂を用いたものである為、マトリックス樹脂がポリオレフィン系である場合に相溶性が優れ、無機繊維強化樹脂の強度を向上させる利点がある。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 隆一

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋電  
化成工業株式会社内

